Ueber die Bildung von Diphenochinonderivaten aus substituierten Benzidinen

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

einer Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Eberhard-Karls-Universität

zu Tübingen

vorgelegt von

Eberhard Geßner

aus Wanne-Eickel (Westfalen)

1941

Buchdruckerei Karl Bölzle, Tübingen, Marktgasse 10

Dekan: Professor Dr. Back

Berichterstatter: Hofrat Prof. Dr. Schlenk

„ Dozent Dr. Theilacker

Zum Druck genehmigt von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Tübingen.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Herrn Privatdozent

Dr. W. Theilacker,

unter dessen Leitung ich die vorliegende Arbeit im Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen ausgeführt habe, danke ich herzlichst für seine anregende Führung und vielseitige Unterstützung.

Gleichzeitig gestatte ich mir, dem Vorstand des Chemischen Instituts Herrn

Hofrat Professor Dr. W. Schlenk

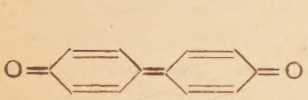
für alles Wohlwollen meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

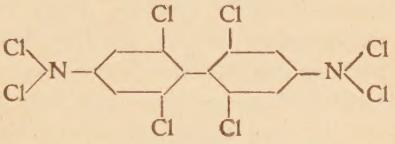
https://archive.org/details/IA41549610_0067

Einleitung.

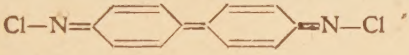
Für vierfach in ortho-Stellung zur Diphenylbindung substituierte Benzidine ist am Beispiel des 2,2', 6,6'-Tetrachlorbenzidins von G. Stochdorph[1]) gezeigt worden, daß solche Benzidine nicht mehr befähigt sind, Derivate des Diphenochinons (I) zu bilden. Läßt man auf 2,2',6,6'-Tetrachlorbenzidin eine ätherische Lösung von unterchloriger Säure



I



II



III

einwirken, so erhält man eine Bis-dichloramin (II), während unter den gleichen Bedingungen Benzidin selbst ein Bis-chlorimin (III) liefert. Dieses verschiedene Verhalten ist zweifellos auf die Substituenten in der ortho-Stellung zur Diphenylbindung zurückzuführen. Der Zweck vorliegender Arbeit war, das Verhalten substituierter Benzidine gegenüber Oxydationsmitteln in Abhängigkeit von der Stellung der Substituenten auf breiterer Grundlage zu untersuchen.

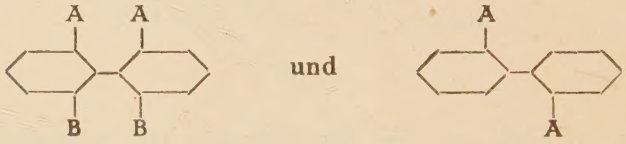
[1]) Inaugural-Dissertation: Ueber substituierte Benzidine und ihre Oxydationsprodukte, Tübingen 1937.

Theoretischer Teil.

Verbindungen vom Typ des Diphenochinons

sind, wie bereits G. Stochdorph ausgeführt hat, dazu geeignet, Untersuchungen über die Struktur der doppelten Bindung anzustellen. Die Starrheit dieser Bindung gegen Verdrehung, die auch aus der quantenmechanischen Theorie der Doppelbindung folgt [2]), bewirkt, daß die beiden 6-Ringe im Diphenochinon in derselben Ebene liegen müssen und höchstens Drillschwingungen um diese Mittellage ausführen können.

Aus den Erscheinungen der Diphenylisomerie [3]) andererseits geht hervor, daß in Verbindungen vom Typ IV und V



VI V

die beiden Benzolringe die komplanare Lage nicht einnehmen können, da sonst eine Spaltung in Spiegelbildisomere bei IV und V nicht möglich wäre. Da Diphenylisomerie bei IV nicht mehr auftritt, wenn A = OCH_3 und B = F und wenn A und B = F ist, bei V dagegen schon nicht mehr, wenn A = Cl ist, besagt dies, daß die Moleküle die komplanare Lage einnehmen, bzw. durch sie hindurchschwingen können, wenn die Substituenten eine bestimmte Größe unterschreiten.

Es war deshalb zu erwarten, daß bei Verringerung der Zahl und der Größe der Substituenten einmal der Fall eintritt, bei dem die 6-Ringe eines in ortho-Stellung zur Diphenylbindung substituierten Diphenochinons bzw. Diphenochinonderivats so wenig gegeneinander verdrillt sind, daß die Doppelbindung stabil wird. Dabei ist allerdings zu bedenken, daß zunächst der Abstand der beiden Ringe im Diphenochinon kleiner ist als derjenige

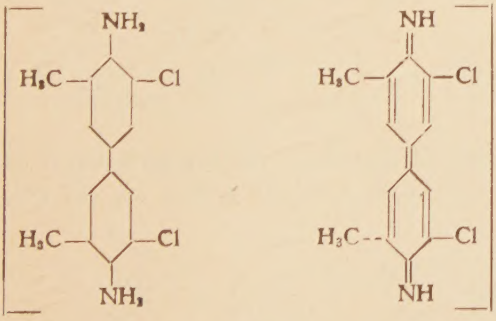
[2]) E. Hückel, Z. Physik 60, 423 [1930].
[3]) s. z. B. R. Kuhn in K. Freudenberg, Stereochemie, Leipzig und Wien 1933, S. 810 ff.

im Diphenyl, da die Entfernung der beiden C-Atome bei einer doppelten Bindung allgemein kleiner ist als bei einer einfachen[4]). Der gegenseitige Abstand zweier Substituenten, die sich nicht am gleichen 6-Ring befinden, wird demnach bei substituierten Diphenochinonen von vorneherein kleiner sein als bei substituierten Diphenylen. Andererseits besteht ein grundlegender Unterschied darin, daß Diphenylisomerie bereits dann nicht mehr eintreten kann, wenn ein relativ kleiner Prozentsatz der Moleküle durch die ebene Lage, die durch einen Energieberg gekennzeichnet ist, hindurchschwingen kann. Diese Lage stellt aber bei dem Diphenochinon die stabile Mittellage dar, um die die beiden Molekülhälften nur noch Drillschwingungen ausführen können. Aus diesen beiden Gründen muß die Grenze zwischen Stabilität und Instabilität der Diphenochinone bei wesentlich kleineren Substituenten liegen als die Grenze zwischen Auftreten und Nichtauftreten der Diphenylisomerie.

Da die Verbindungen, aus denen sich die Diphenochinone allgemein darstellen lassen, die p, p'-Dioxydiphenyle, sich merkwürdigerweise schlecht aus den entsprechenden Benzidinen darstellen lassen, sobald sie Substituenten in ortho-Stellung zur Diphenylbindung enthalten, haben wir uns mit der Untersuchung von 2,2'-disubstituierten Benzidinen begnügt.

Merichinoide Verbindungen.

Als erste Produkte bei der Oxydation von Benzidin erhält man teilchinoide Imoniumsalze, die wie die Chinhydrone molekulare Anlagerungsprodukte[5]) darstellen. Sie enthalten im einfachsten Fall (z. B. VI) auf 1 Mol. Diphenochinon-diimin 1 Mol. Benzidin und 2 Mol. Säure[6]).



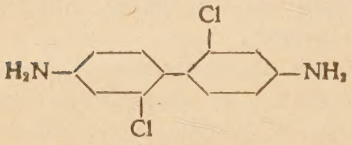
+ 2 HCl

VI

[4]) Abstand C—C im Aethan 1,52 Å, C=C im Aethylen 1,34 Å.
[5]) W. Schlenk, Ann. 363, 325 [1908].
[6]) W. Schlenk, Ann. 368, 274, 288 [1909].

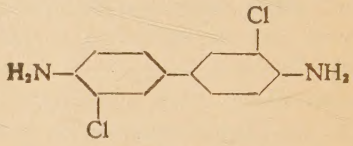
Substanzen von diesem Charakter bezeichnet man als **merichinoide Verbindungen**. Als Anhaltspunkt zu ihrer Erkennung dient die typische blaue bis blaugrüne Färbung, die bei der Oxydation von Benzidin und seinen Derivaten auftritt. Kommt es zur Bildung dieser merichinoiden Verbindungen, so ist dies ein Beweis, daß das entsprechende Benzidin Derivate des Diphenochinons, in diesem Falle, das Diimin, zu liefern vermag.

Um die Einflüsse der Substituenten auf den Benzolkern selbst und auf die NH_2-Gruppe nach Möglichkeit auszuschalten, haben wir das Verhalten der 2,2'-substituierten Benzidine nicht mit dem des Benzidins, sondern mit dem der entsprechenden 3,3'-substituierten Derivate verglichen und folgende Verbindungen untersucht:



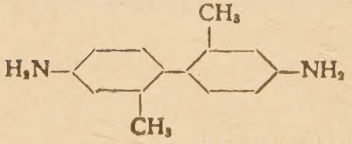
VII

2,2'-Dichlorbenzidin



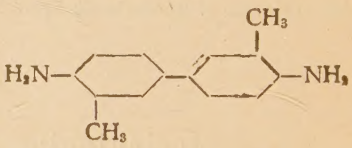
VIII

3,3'-Dichlorbenzidin



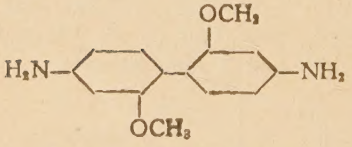
IX

2,2'-Dimethylbenzidin
(m-Tolidin)



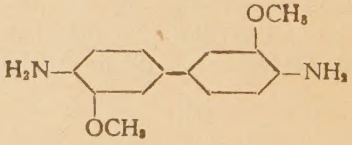
X

3,3'-Dimethylbenzidin
(o-Tolidin)



XI

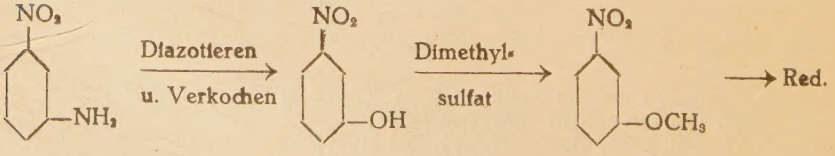
2,2'-Dimethoxybenzidin
(m-Dianisidin)

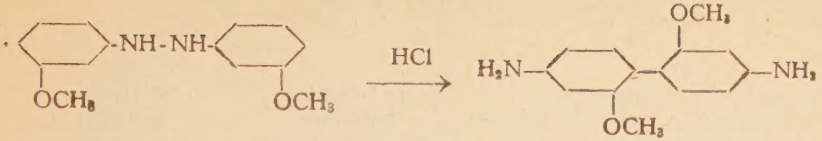


XII

3,3'-Dimethoxybenzidin
(o-Dianisidin)

Von den angeführten Abkömmlingen des Benzidins waren alle bis auf das m-Dianisidin schon bekannt. Letzteres stellten wir auf dem üblichen Wege dar:





Von den Zwischenprodukten waren alle bis auf das 3,3'-Dimethoxyhydrazobenzol bekannt. Dieses ließ sich aus m-Nitroanisol durch Reduktion mit Zinkstaub in alkalischer Lösung erhalten. Die Umlagerung zum m-Dianisidin wurde mit 25%iger Salzsäure unter Zusatz von Zinnchlorür durchgeführt, und aus der alkalisch gemachten Lösung das m-Dianisidin durch mehrfaches Auskochen mit Methanol extrahiert. Es schmilzt bei 186° und ist im Gegensatz zu den anderen Benzidinen überraschend schwer löslich.

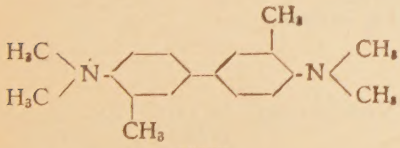
Die Ergebnisse der Einwirkung verschiedener Oxydationsmittel auf die substituierten Benzidine sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Bereits P. Jacobson[7]) hat am Beispiel des m-Tolidins und W. Schlenk[8]) an dem der Benzidin-m-dicarbonsäure gezeigt, daß Benzidine mit zwei Substituenten in ortho-Stellung zur Diphenylbindung die Bildung merichinoider Verbindungen zu verhindern vermögen.

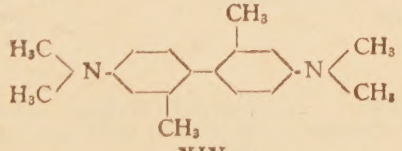
Unsere Tabelle zeigt, daß alle 3,3'-substituierten Benzidine blaue bis blaugrüne Färbungen geben, die auf Bildung merichinoider Verbindungen zurückzuführen sind, alle 2,2'-substituierten Benzidine dagegen mit schwachen Oxydationsmitteln keine, mit starken Oxydationsmitteln nur gelbrote bis weinrote Färbungen zu bilden vermögen.

Um diese Färbungen etwas näher zu untersuchen, mußten zunächst geeignete Benzidine so substituiert werden, daß die Bildung von Azoverbindungen nicht eintreten konnte.

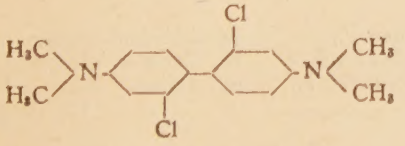
Zu diesem Zweck stellten wir die Verbindungen XIII-XV her und ließen auf diese die verschiedenen Oxydationsmittel einwirken.



XIII



XIV



XV

[7]) B. **28**, 2553 [1895].
[8]) Ann. **368**, 275 [1909].

Tabelle 1

Reagenz	· Benzidin	· 2,2'-Dichlor-benzidin	· 3,3'-Dichlor-benzidin
$K_3[Fe(CN)_6]$ in wäss. Lsg.	Blauer N.	Keine Veränderung	Tiefgrüner N.
$K_3[Fe(CN)_6]$ in salzs. Lsg.	Blauer N., geht langsam mit oliver F. in Lsg.	Keine Veränderung	Tiefgrüner N.
Chlorwasser in wäss. Lsg.		Fleischfarbener bis brauner N.	In verd. Lsg. tiefbrauner N., in konz. Lsg. blaugrüner N.
Chlorwasser in salzs. Lsg.	Braunroter N., nach längerem Stehen Lsg. permanganatfarben	Fleischfarbener N.	Weinrote F. und rotbrauner N.
Bromwasser in wäss. Lsg.	Blaugrüner N., wird nach längerem Stehen braun	Fleischfarbene Lsg.	In verd. Lsg. brauner N., in konz. Lsg. blaugrüner N.
Bromwasser in salzs. Lsg	Blaugrüner N., nach längerem Stehen violett	Schwach fleischfarbener N.	Tiefbrauner N.
CrO_3 in schwefels. Lsg.	Blaugrüner N.	In verd. Lsg. keine Veränderung, in konz. Lsg. brauner N.	Tiefbrauner N.
Brom in Eisessig	Blauvioletter N., wird rasch mißfarben	Keine Veränderung	In verd. Lsg. grüne F., in konz. Lsg. blaugrüner N.
CrO_3 in Eisessig	Blaugrüne F., bei Ueberschuß v. CrO_3 brauner N.	Schokoladenbrauner N., löst sich wieder mit violetter F.	In verd. Lsg. brauner N., in konz. Lsg. tiefgrüner N.

F. = Färbung, N. = Niederschlag.

· m-Tolidin	· o-Tolidin	· m-Dianisidin	· o-Dianisidin
Keine Veränderung	Blaugrüner N.	Schwache Farbvertiefung	Tiefblaugrüner N.
Keine Veränderung	Brauner N.	Schwache Färbvertiefung	Unbeständige tiefrote F., wird schmutzig rotbraun, dann grüngelb
Weinrote F., die sofort in rotbraun übergeht, mit mehr Cl_2 brauner N.	In verd. Lsg. brauner N., in konz. Lsg. blaugrüner N.	Unbeständige rote F., wird sofort schmutzig rotbrann	Intensive blaugrüne F., wird rasch mißfarben, mit mehr Cl_2 unbeständige tiefrote F.
	In verd. Lsg. [9]) rotbrauner N., in konz. Lsg. blaugrüner N.	Unbeständige rotbraune F., mit mehr Cl_2 rotbrauner N.	Tiefrote F., wird schnell mißfarben und verblaßt
Fleischfarbener N.	Grünblauer N.	Unbeständige rotbraune F., mit mehr Br_2 schokoladenbrauner N.	Tiefblaugrüne F., dann schmutzigbrauner N.
Fleischfarbener N.	Grünblauer N. [10])	Unbeständige violettbraune F., in konz. Lsg. gelbbrauner N.	Ziemlich beständige tiefrote F., in konz. Lsg. rotvioletter N.
Nach längerem Stehen brauner N.	Rotbrauner N.		Ziemlich beständige tiefrote F.
Nach längerem Stehen gelblichweiß. N.	Tiefbrauner N.	Zunächst keine F., dann weißer N.	Intensive tiefgrüne F.
Weinrote F., mit mehr CrO_3 braunroter N.	In verd. Lsg. rotbrauner N., in konz. Lsg. tiefgrüner N.	Rotbrauner N.	Grünblauer N., wird schnell schmutzig rotbraun

[9]) und [10]) P. L. Hobbs, B. 21, 1065 [1888] und W. Schlenk, Ann. 363, 336 [1908].

Tabelle 2.

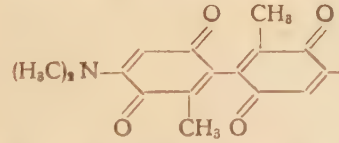
Reagenz	N, N, N', N'-Tetramethyl-benzidin	N, N, N' N'-Tetramethyl-o-tolidin	N, N, N', N'-Tetramethyl-m-tolidin	N, N, N', N'-Tetramethyl-2,2'-dichlor-benzidin
$K_3[Fe(CN)_6]$ in wäss. Lsg.	Gelbrote F., in konz. Lsg.	Keine Veränderung	Keine Veränderung	Keine Veränderung
$K_3[Fe(CN)_6]$ in salzs. Lsg.	braunroter N.	Dunkelgelber N., bei Zusatz von konz. HCl braunroter N. darüberstehende Lsg. rot	Keine Verändg. bei Zusatz von konz. HCl oder H_2SO_4 tiefrote F.	Keine Veränderung
Chlorwasser in wäss. Lsg.		Tiefrote F.	Intensive kirschrote F., langsame Entfärbung	
Chlorwasser in salzs. Lsg.	Gelbrote F., in alkohol. Lsg. m. wenig Cl_2 grüner N.		Schnell verblassende schwache rosa F.	Erscheinung wie beim Tetramethyl-m-tolidin, nur schwächere F., u. bedeutend rasch. Entfärbung
Bromwasser in wäss. Lsg.		Beständiger tiefroter N.	Intensive tiefrote F., in konz. Lsg. schmutzig violetter N., wird langsam gelbbraun	
Bromwasser in salzs. Lsg.		Tiefkirschroter N.	Intensive tiefrote F., rasche Entfärbung	
CrO_3 in schwefels. Lsg.		Hellroter N., der rasch dunkelrot bis dunkelrotschwarz wird	Ziemlich schnell verblassende tiefrote F.	
Brom in Eisessig		Hellroter, dann rotvioletter N., der langsam mit grün. F. in Lsg. geht, dann Entfärbung	Momentane rote F., mit mehr Br_2 gelbroter N.	Bei 0° sofort wieder verschwindende viol. F., mit mehr Br_2 gelber N.
CrO_3 in Eisessig		Gelbroter N., dann tiefrote F., nach längerem Stehen grüne F.	Sehr intensive kirschrote F., schnelle Verfärbung nach schmutzigrot	Braunviolette F.
$FeCl_3$ in salzs. alkohol. Lsg.	Grüner N., bei Zusatz von H_2O gelbrote Lsg.	Keine Veränderung	Keine Veränderung	

F. = Färbung, N. = Niederschlag.

Tabelle 2 zeigt, daß durchweg rote Färbungen auftreten, deren Beständigkeit in der Reihenfolge XIII—XV rasch absinkt. Ganz allgemein läßt sich sagen, daß die Tendenz zur Bildung merichinoider Verbindungen bei den am Stickstoff durchmethylierten Benzidinen weit kleiner ist. Beim N,N,N',N'-Tetramethylbenzidin selbst lassen sich solche Verbindungen unter bestimmten Bedingungen noch darstellen [11]). Ueberraschender Weise bleibt jedoch die Bildung derartiger Verbindungen bei XIII im Gegensatz zum o-Tolidin selbst vollkommen aus.

Alle Versuche die roten Oxydationsprodukte von XIV zu isolieren, waren ohne Erfolg. Beim Neutralisieren schlug die Farbe in gelb um und kehrte beim Ansäuern nicht wieder zurück. Desgleichen färbte sich eine mit schwefliger Säure entfärbte Lösung bei Zugabe von Oxydationsmitteln nicht mehr.

Zur weiteren Aufklärung der Konstitution dieser Verbindungen ermittelten wir mit Hilfe von Extinktionsmessungen, wieviel Sauerstoffatome zur Ausbildung des roten Oxydationsproduktes nötig sind. Es wurden so für XIV unabhängig von der Konzentration 6 Atome O auf 1 Molekül verbraucht, für XIII dagegen ca. 11 Atome O, doch sind die Ergebnisse in diesem Fall nicht eindeutig, da sie konzentrationsabhängig zu sein scheinen. Aus dem Verbrauch von 6 Atomen O kann man schließen, daß sich im Falle der Verbindung XIV ein Dichinon (XVI) bildet.



XVI

Die Bildung dieser Verbindung wäre demnach auf eine Ausweichreaktion zurückzuführen. Ob diese Konstitution richtig ist, muß weiteren Untersuchungen überlassen bleiben.

W. Schlenk [12]) hat auf eine eigentümliche Parallele zwischen der Fähigkeit substituierter Benzidine, merichinoide Verbindungen und substantive Azofarbstoffe zu bilden, hingewiesen. 3,3'-substituierte Benzidine geben substantive Azofarbstoffe, 2,2'-Derivate dagegen nicht. H. H. Hodgson [13]) hat auf der Grundlage der Diphenylisomerie eine Erklärung dafür gegeben. Bei den 2,2'-substituierten Benzidinen liegen die Benzolringe nicht mehr in einer Ebene, infolge dieser Verdrillung werden die Moleküle der

[11]) Ch. Lauth, Bull. soc. chim. [3] 5, 58 [1891], R. Willstätter und L. Kalb, B. 37, 3766 [1904] und K. Fries, Ann. 346, 198, 215 [1906].

[12]) Ann. 368, 275 [1909].

[13]) J. Soc. Dyers Colourists, 49, 213 [1933].

daraus hergestellten Azofarbstoffe sperrig und haften deshalb nicht mehr so leicht auf der Faser. Einen Beweis dafür kann man in dem Verhalten der Benzidinderivate gegenüber Diphenochinon sehen. Während die 3,3'-substituierten Benzidine mit Diphenochinon in Dioxan oder Eisessig tiefe Färbungen liefern, die auf die Bildung von Additionsverbindungen zurückzuführen sind, ist bei den 2,2'-substituierten Derivaten diese Eigenschaft nicht oder doch nur in viel geringerem Maße vorhanden.

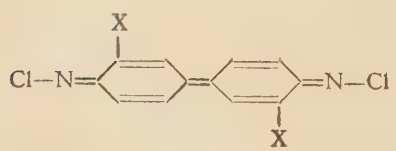
Holochinoide Verbindungen.

Die Bildung merichinoider Verbindungen ist ein Beweis für das Auftreten eines Diphenochinonderivats, des Diimins. Bleibt jedoch die Bildung einer solchen Verbindung aus, so berechtigt dies noch nicht zu dem Schluß, daß das Diimin unbeständig ist, da auch aus sterischen Gründen eine Anlagerung an das Benzidin ausbleiben kann. Deshalb haben wir unsere Untersuchungen auf holochinoide Verbindungen ausgedehnt und zu diesem Zweck die Einwirkung von ätherischer unterchloriger Säure auf Benzidine gewählt.

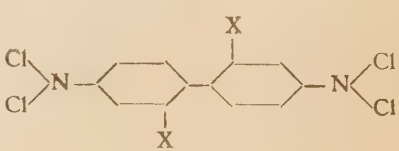
Aus Benzidin selbst untsteht unter diesen Bedingungen das Diphenochinon-bis-chlorimin (XVII), das schon von W. Schlenk[14]) aus salzsauren Benzidinlösungen mit Hypochlorit dargestellt wurde.

Bei der Einwirkung von ätherischer unterchloriger Säure erhält man bei den 3,3'-substituierten Benzidinen durchweg die charakteristisch dunkelrot gefärbten, schwerlöslichen Diphenochinon-bis-chlorimine (XVIII), bei den 2,2'-substituierten Verbindungen bleibt jedoch die Bildung von Diphenochinonderivaten aus, es tritt lediglich Ersatz der H-Atome am Stickstoff durch Chlor unter Bildung von gelb bis gelbrot gefärbten, leichtlöslichen Benzidin-bis-dichloraminen (XIX) ein.

XVII



XVIII



XIX

[14]) Ann. 363, 317 [1908].

Im Einzelnen ergaben unsere Untersuchungen folgendes Resultat:

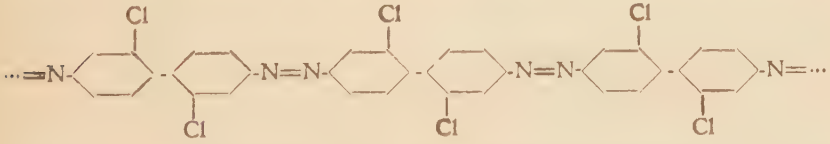
3,3'-Dichlorbenzidin liefert mit ätherischer unterchloriger Säure ein hellrotes Bischlorimin, das in trockenem Zustand haltbar und dann dunkelrot gefärbt ist. Beim o-Tolidin entsteht unter denselben Bedingungen eine wesentlich beständigere rote Verbindung und o-Dianisidin schließlich gibt ein durchaus haltbares schwarzrotes Bischlorimin.

Im Gegensatz dazu entsteht aus 2,2'-Dichlorbenzidin mit ätherischer unterchloriger Säure ein Bis-dichloramin in Form eines orangegelben, in Aether und Pentan leicht löslichen Oeles, das bei Zimmertemperatur verpufft.

Das N,N,N',N'-Tetrachlor-m-tolidin ist noch viel zersetzlicher, es tritt schon während des Umfällens der orangeroten Substanz bei tiefer Temperatur eine teilweise Zersetzung ein, so daß sie nicht mehr in reiner Form erhalten werden konnte. Die Umsetzung der goldgelben, ätherischen Lösung mit Chlorwasserstoff beweist jedoch, daß diese Verbindung vorliegt. Da die Stabilität solcher Dichloramine bei Einführung positiver Substituenten in den Benzolkern abnimmt, wurde die Isolierung des N,N,N',N'-Tetrachlor-m-dianisidins aus seiner orangeroten, ätherischen Lösung nicht mehr versucht, es ist jedoch nach Bildungsweise und Farbe unwahrscheinlich, daß eine andere Verbindung vorliegt.

Aus diesen Versuchen geht erneut hervor, daß zweifach ortho-substituierte Benzidine zur Bildung von Diphenochinonderivaten nicht befähigt sind.

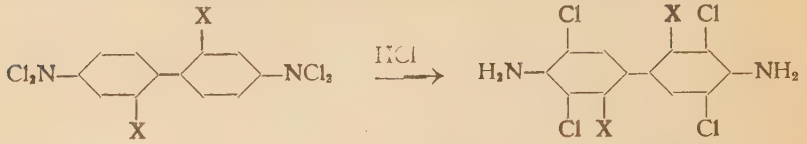
Durch Einwirkung von neutraler Kaliumjodidlösung auf N,N'-Dichloramine entstehen, wie schon St. Goldschmidt und L. Strohmenger[15]) gezeigt haben, durch Abspaltung der beiden Cl-Atome Azoverbindungen. In unserem Fall erhielten wir aus N,N,N',N'-Tetrachlor-2,2'-dichlorbenzidin ein rotbraunes, amorphes, unschmelzbares Produkt, dessen Analysenwerte ungefähr auf eine hochpolymere Azoverbindung stimmen.



Zur weiteren Identifizierung der Bis-dichloramine leiteten wir nach dem Verfahren von St. Goldschmidt und L. Strohmenger[16]) Chlorwasserstoff in die ätherische Lösung der Bis-dichloramine ein. Unter diesen Umständen wandern die Halogenatome in den Kern ab und substituieren die in ortho-Stellung zum Stickstoffatom befindlichen H-Atome.

[15]) B. **46**, 2728 [1913], B. **55**, 2452 [1922].
[16]) B. **55**, 2457, 2461 [1922].

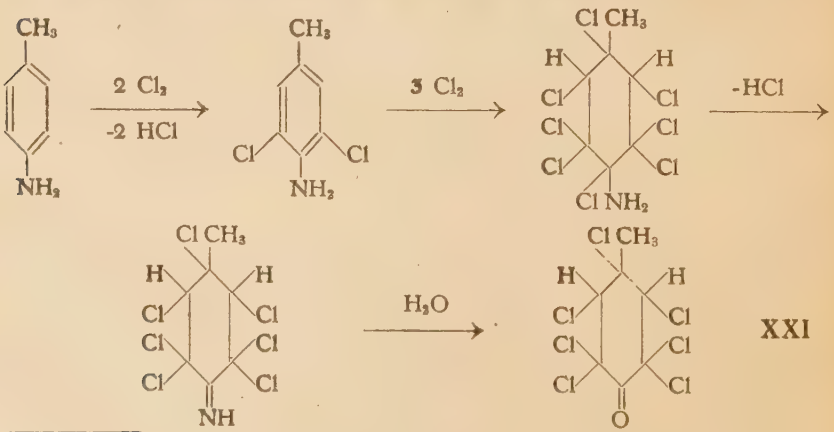
Aus den Verbindungen XIX waren demnach die Tetrachlorsubstitutionsprodukte XX zu erwarten.



XIX XX

Bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff entstand aus N,N,N',N'-2,2'-Hexachlorbenzidin das 2,2',3,3',5,5'-Hexachlorbenzidin (XX; X = Cl) vom Smp. 181—182 °, aus N,N,N',N'-Tetrachlor-m-tolidin das 3,3',5;5'-Tetrachlor-m-tolidin (XX, X = CH_3) vom Smp. 173 °; die Konstitution beider Verbindungen konnte durch Darstellung auf anderem Wege sichergestellt werden. Zu diesem Zweck wurden die N,N'-Diacetylderivate des 2,2'-Dichlorbenzidins und des m-Tolidins in Eisessig in der Hitze chloriert und die entstandenen chlorierten Acetylderivate zu den Verbindungen XX (X = Cl bzw. CH_3) verseift.

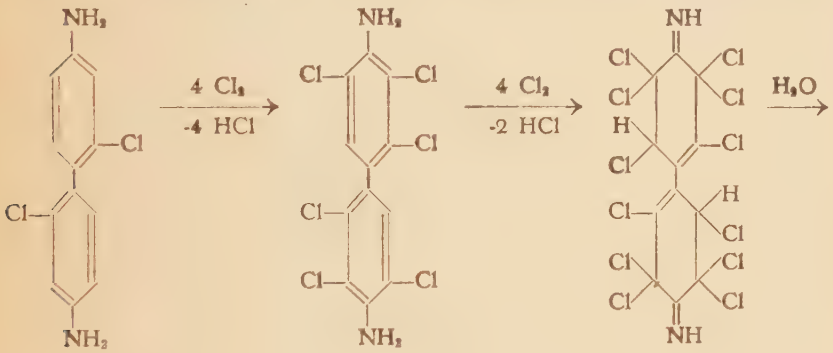
Chloriert man nicht die Acetylderivate, sondern 2,2'-Dichlorbenzidin und m-Tolidin selbst in Eisessig unter Eiskühlung, so erhält man nicht die Verbindungen XX (X = Cl. bzw. CH_3), sondern Produkte mit höherem Halogengehalt, die gleichzeitig stickstoffrei sind. Zweifellos bilden sich hierbei zunächst die Verbindungen XX, sie werden jedoch durch Anlagerung von Chlor an die Doppelbindungen der Benzolkerne weiter verändert. Diese Reaktion ist auch bei den einfachen Benzolderivaten bekannt, so liefert p-Toluidin-chlorhydrat mit Chlor in Eisessig Heptachlorketohexahydrotuol (XXI)[17]; wobei auch hier wahrscheinlich zunächst ein Dichlor-p-toluidin entsteht, das dann weiterhin mit Chlor reagiert.

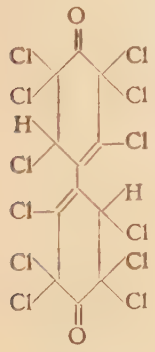


XXI

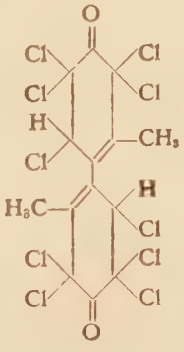
[17]) Th. Zincke, Ann. 328. 286 [1903].

Das Produkt, das durch Einwirkung von Chlor auf 2,2'-Dichlorbenzidin entsteht, besitzt die Formel $C_{13}H_2O_2Cl_{22}$. Wäre die Reaktion analog wie beim p-Toluidin verlaufen, so hätte eine Substanz von der Zusammensetzung $C_{13}H_2O_2Cl_{16}$ entstehen müssen. Es ist demnach nicht zur vollständigen Absättigung der Doppelbindungen gekommen, sondern in jedem Benzolkern noch eine doppelte Bindung erhalten geblieben. Wir nehmen an, daß — was am wahrscheinlichsten ist — die Anlagerung so stattfindet, daß die beiden Doppelbindungen in Konjugation zueinander stehen und die beiden ursprünglich im Kern vorhandenen Chloratome an den Enden dieses konjugierten Systems sich befinden. Die Reaktion verläuft demnach folgendermaßen:





XXII



XXIII

Die Eigenschaften von XXII sind mit der angenommenen Konstitution in Uebereinstimmung, es spaltet leicht Chlor ab und macht aus essigsaurer Kaliumjodidlösung Jod frei. Beim m-Tolidin dürfte die Reaktion ganz analog verlaufen, auch hier erhält man eine stickstoffreie Substanz,

deren Analyse, wenn auch nicht schön, auf die Formel $C_{14}H_8O_2Cl_{10}$ hinweist und die in Analogie zu XXII die Konstitution XXIII besitzen dürfte.

Dieses anormale Verhalten der Benzidine ist auf das Chlor beschränkt, mit Brom tritt nur Substitution ein. So gibt das m-Tolidin in Eisessiglösung mit Brom quantitativ 3,3',5,5'-Tetrabrom-m-tolidin.

Zusammenfassung.

Die Versuche an merichinoiden Verbindungen und Diphenochinon-bischloriminen zeigen eindeutig, daß die Diphenochinongruppierung sich bereits dann nicht mehr ausbilden kann, wenn 2 Substituenten in ortho-Stellung zur Dyphenylbindung vorhanden sind. Schon sehr kleine Substituenten wie z. B. die OCH_3-Gruppe, genügen, um die Bildung von Diphenochinonderivaten zu verhindern. In der Reihe der von uns untersuchten 2,2'-substituierten Benzidine fehlt lediglich noch das 2,2'-Difluorderivat, da Fluor nächst den H-Atomen die kleinste Raumbeanspruchung besitzt. Doch ist kaum zu erwarten, daß sich das 2,2'-Difluorbenzidin anders verhalten wird, da der Unterschied in der Raumbeanspruchung zwischen der OCH_3-Gruppe und dem Fluoratom sehr klein ist. Das Verhalten der in 2,2'-Stellung substituierten Benzidine dürfte in Bezug auf die Bildung von Diphenochinonderivaten in allen Fällen dasselbe sein.

Die Doppelbindung ist demnach gegen räumliche Störungen, die eine Verdrillung der beiden Molekülhälften gegeneinander bewirken, sehr empfindlich.

Versuchsteil.

2,2'-Dichlorbenzidin (VII).

2,2'-Dichlorbenzidin ließ sich aus technischem Chlorhydrat [1]), das zur Reinigung mehrmals aus schwach salzsaurer Lösung unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert wurde, gewinnen. Die Base wurde aus der heißen salzsauren Lösung mit verdünnter Natronlauge ausgefällt, aus der wässrigen Lösung mit Aether extrahiert, und aus Benzol umkristallisiert. Smp. 165°.

Einwirkung von ätherischer unterchloriger Säure auf 2,2'-Dichlorbenzidin. [2])

Zu einer Lösung von 1,31 g unterchloriger Säure (5 Mol.) in 32 ccm Aether werden bei —28° 1,27 g 2,2'-Dichlorbenzidin, gelöst in 20 ccm absolutem Aether, tropfenweise unter Rühren hinzugegeben. Nach beendigter Reaktion trocknet man die schwefelgelbe Lösung mit Chlorcalcium, filtriert durch ein Faltenfilter und dampft im Vakuum (12 mm) ein. Die ätherische Lösung wird dabei auf einer Temperatur von —28°, die Vorlage auf —70° gehalten. Das zurückbleibende orangegelbe Oel wird bei —20° in 25 ccm Pentan gelöst, die Lösung bei dieser Temperatur mit Chlorcalcium getrocknet, durch ein Faltenfilter filtriert und dann bei —28° im Vakuum eingedampft (Vorlage —70°). Als Rückstand bleibt ein zähflüssiges, orangegelbes Oel, das beim Abkühlen auf —70° glasig erstarrt, sich selbst bei dieser Temperatur langsam zersetzt und bei Zimmertemperatur nach kurzer Zeit unter Feuererscheinung und Ausstoßung gelber Dämpfe heftig verpufft.

Bestimmung des Gehaltes an aktivem Chlor: 3-4 Tropfen des Oeles wurden in einem gekühlten Wägegläschen rasch abgewogen und dann in etwa 20 ccm gekühltem absolutem Aether gelöst. Diese Lösung gab man langsam unter stetem Umrühren zu einer Lösung von 3 g Kaliumjodid in 40 ccm 50%igem Alkohol (neutrale Titration) oder zu derselben

[1]) Für die Ueberlassung einer Reihe von substituierten Benzidinen sind wir der J. G. Farbenindustrie, Werk Ludwigshafen, insbesondere den Herren Dr. Kunz und Dr. Reppe zu Dank verpflichtet.

[2]) Vgl. St. Goldschmidt, B. 46, 2731 [1913] und B. 55, 2455 [1922].

Menge Kaliumjodidlösung, die mit ca. 2—3 ccm konzentrierter Salzsäure versetzt war (Titration in saurer Lösung), und titrierte das ausgeschiedene Jod mit n/10 Thiosulfatlösung zurück.

Die theoretischen Werte sind auf N,N,N',N'-2,2'-Hexachlorbenzidin mit vier aktiven Chloratomen berechnet; akt. Cl 36,28%.

Neutrale Titration.

0,1458 g Subst.: 15,32 ccm n/10 $Na_2S_2O_3$, theor. 14,92 ccm.
0,1103 g Subst.: 10,54 ccm n/10 $Na_2S_2O_3$, theor. 11,29 ccm.
0,1670 g Subst.: 17,12 ccm n/10 $Na_2S_2O_3$, theor. 17,08 ccm.
0,0853 g Subst.: 9,45 ccm n/10 $Na_2S_2O_3$, theor. 8,73 ccm.

Saure Titration:

0,0836 g Subst.: 14,64 ccm n/10 $Na_2S_2O_3$, theor. 17,10 ccm.

Die Titrationen in saurer Lösung ergeben zu niedrige Werte, die Lösung ist auch nach der Titration mit Thiosulfat nicht farblos, sondern enthält geringe Mengen der bei der Titration in neutraler Lösung entstehenden hochmolekularen Substanz.

Das restliche Oel wurde in Dioxan gelöst, und in saurer Lösung mit Kaliumjodidlösung und anschließend zur Entfernung des abgeschiedenen Jods mit Natriumthiosulfatlösung versetzt. Die abfiltrierte Substanz, ein rotbraunes, amorphes Produkt, war unlöslich in Alkohol, Acetön und Ligroin, teilweise löslich in Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform und Dioxan. Sie ließ sich durch Auskochen mit Dioxan in einen löslichen und einen unlöslichen Teil trennen.

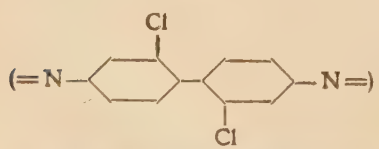
Löslicher Teil:

0,0520 g Subst.: 4,11 ccm n/10 $AgNO_3$ (ter Meulen)
Gef. Cl. 28,03.

Unlöslicher Teil:

0,0561 g Subst.: 3,68 ccm n/10 $AgNO_3$ (ter Meulen)
Gef. Cl. 23,26.

$C_{12}H_6N_2Cl_2$ (249,07)



Ber. Cl. 28,47.

Aus den Bestimmungen geht hervor, daß keine einheitliche Substanz vorliegt.

Einwirkung von ätherischer Salzsäure auf N,N,N',N'-2.2'-Hexachlorbenzidin. (XIX).

Man stellt wie im vorhergehenden Versuch eine ätherische Lösung von N,N,N',N'-2,2'-Hexachlorbenzidin her, indem man in eine Lösung von 2,02 g unterchloriger Säure (5 Mol.) in 62 ccm Aether bei —28° 1,9 g 2,2'-Dichlorbenzidin, gelöst in 40 ccm absolutem Aether, eintropfen läßt. Nach beendigter Reaktion wird mit Chlorcalcium getrocknet, filtriert und bei —28° mehrere Stunden lang trockener Chlorwasserstoff eingeleitet. Man läßt noch einige Stunden bei —28° stehen, erwärmt langsam auf Zimmertemperatur, filtriert den ausgefallenen gelblichweißen Niederschlag ab und wäscht mit wenig Aether nach. Man läßt die Substanz an der Luft bis zur Gewichtskonstanz liegen (2,5 g), digeriert sie mit Sodalösung einige Stunden auf dem siedendem Wasserbad, filtriert ab, wäscht mit Wasser und trocknet: 2,0 g vom Smp. 160—166°. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle erhält man daraus 0,8 g Substanz vom Smp. 181—182°.

4,212 mg Subst.: 5,729 mg CO_2, 0,790 mg H_2O.
6,772 mg Subst.: 0,422 ccm trockener N (758 mm, 26°)
0,0591 g Subst.: 9,09 ccm n/10 $AgNO_3$ (ter Meulen)

$C_{12}H_6N_2Cl_6$ (390,81)

Gef.	C 37,10	H 2,10	N 7,09	Cl 54,54
Ber.	C 36,85	H 1,55	N 7,17	Cl 54,44

Die Substanz ist identisch mit 2,2',3.3',5,5'-Hexachlorbenzidin (XX) (Mischprobe).

2,2',3,3',5,5'-Hexachlorbenzidin (XX).

N,N'-Diacetyl-2.2'-dichlorbenzidin: 5,5 g 2,2'-Dichlorbenzidin werden nach J. C. Cain und P. May[3]) mit 150 ccm Eisessig $2^1/_2$ Stunden auf dem Wasserbad erhitzt, das Reaktionsprodukt wird mit Wasser ausgefällt; 6,1 g vom Smp. 306° (83% d. Th.). Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Eisessig schmilzt die Substanz bei 310—311°.

N,N'-Diacetyl-2,2'.3.3',5,5'-hexachlorbenzidin: Man leitet in eine auf dem Wasserbad erhitzte Lösung von 1,5 g N,N'-Diacetyl-2,2'-dichlorbenzidin in 50 ccm Eisessig $2^1/_2$ Stunden lang einen lebhaften Chlorstrom ein. Anschließend wird der ausgefallene Niederschlag, 1,3 g vom Smp. 334°, abfiltriert und aus der Mutterlauge durch Ausfällen mit

[3]) Journ. chem. Soc. London 97, 724 [1910].

Wasser noch 0,4 g Substanz vom Smp. 220—250° isoliert, so daß man damit eine Gesamtausbeute von 1,7 g (80% d. Th.) erhält. Nach einmaligem Auskochen mit Dioxan und zweimaligem Auskochen mit Aceton schmilzt das mit Wasser ausgefällte Produkt bei 321°. Die Substanz läßt sich nicht durch Umkristallisieren reinigen, da sie in allen organischen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich ist.

0,0477 g Subst. (Smp. 334°): 6,25 ccm n/10 $AgNO_3$ (ter Meulen)
$C_{16}H_{10}N_2Cl_6O_2$ (474,84) Ber. Cl 44,80 Gef. Cl 46,46.

2,2',3,3',5,5'-Hexachlorbenzidin:

2 g N,N'-Diacetyl-2,2'-dichlorbenzidin werden mit 30 ccm konzentrierter Schwefelsäure 50 Minuten lang auf 110° erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsprodukt mit Wasser ausgefällt und abfiltriert. Man erhält 2,6 g[4]) vom Smp. 173°. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol bildet die Substanz winzige Nädelchen vom Smp. 181—182°.

0,0491 g, 0,0490 g Subst.: 7,51 ccm, 7,49 ccm n/10 $AgNO_3$ (ter Meulen)
$C_{12}H_6N_2Cl_6$ (390,81) Ber. Cl 54,44 Gef. Cl 54,23, 54,20.

Chlorierung von 2,2'-Dichlorbenzidin.

In eine Lösung von 7,5 g 2,2'-Dichlorbenzidin in 150 ccm Eisessig leitet man unter Eiskühlung Chlor ein, wobei erst Weinrotfärbung auftritt und dann ein gelblicher Niederschlag ausfällt. Die Reaktion verläuft unter ziemlicher Wärmetönung und ist nach ca. 4 Stunden beendet; man läßt noch einige Stunden stehen und filtriert dann ab. Man erhält so 8,6 g Rohprodukt vom Smp. 190—205°, die in Benzol gelöst werden, dabei bleibt 1 g Ammonchlorid ungelöst. Aus der eingeengten Benzollösung lassen sich 3,7 g Substanz (kleine farblose Oktaeder) vom Smp. 213° u. Z. gewinnen; der Schmelzpunkt steigt bei weiterem Umkristallisieren auf 215° u. Z. und ist kein scharfes Kriterium, da er sehr von der Erhitzungsgeschwindigkeit abhängt. Die Mutterlauge wird eingeengt und zusammen mit dem aus der Eisessig-Mutterlauge mit Wasser gefälltem Produkt, 1,6 g vom Smp. 120—140°, unter Zusatz von Tierkohle längere Zeit gekocht und dann filtriert. Man kann auf diese Weise noch 1,7 g vom Smp. ca. 140° und daraus durch weiteres Umkristallisieren eine geringe Menge Substanz vom Smp. 213° isolieren.

Die Substanz setzt aus essigsaurer Kaliumjodidlösung Jod in Freiheit.

[4]) Vermutlich noch säurehaltig.

4,526 mg, 5,508 mg Subst.: 4,010 mg, 4,880 mg CO_2;
0,160 mg, 0,210 mg H_2O. — 0,0466 g, 0,0442 g Subst.:
9,23 ccm, 8,74 ccm n/10 $AgNO_3$ (ter Meulen)

$C_{12}H_2O_2Cl_{12}$ (603,5)

Ber. C 23,86, H 0,33, Cl 70;50;
Gef. C 24,16, 24,16 H 0,39, 0,43 Cl 70;23; 70;11.

N,N,N',N'-Tetramethyl-2,2'-dichlorbenzidin (XV).

15 g 2,2'-Dichlorbenzidin werden mit einer Lösung von 39,7 g kristallisierter Soda in 140 ccm Wasser und 59 g Jodmethyl (7 Mol.) 3 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Danach gibt man nochmals 15 g Jodmethyl und die entsprechende Menge Sodalösung zu, erhitzt weitere 5 Stunden und filtriert nach dem Erkalten. Man erhält auf diese Weise 26 g Rohprodukt, die aus Wasser umkristallisiert werden:

1. In Wasser unlöslicher Teil: 6,1 g vom Smp. 142°.
2. In Wasser löslicher Teil: 12,7 g vom Smp. 178°.

Der Schmelzpunkt des in Wasser löslichen Teils steigt im Verlauf der weiteren Kristallisation auf 184°.

0,5672 g Subst.: 12.38 ccm n/10 $Na_2S_2O_3$.

$C_{17}H_{21}N_2Cl_2J$ (451,01) Ber. J 28,14 Gef. J 27,70.

Es wurde also als Hauptprodukt das monoquaternäre Salz erhalten.

Umwandlung des quaternären Salzes in das tertiäre Amin:

12,7 g des Salzes werden in einem Rundkolben mit Säbelansatz bei 2 mm allmählich bis auf 240° erhitzt. Bei 195° beginnt die Abspaltung von Jodmethyl[6]). Man destilliert anschließend das Reaktionsprodukt über und erhält so 7 g (75% d. Th.) vom Smp. 148°, die zusammen mit den durch direkte Methylierung gewonnenen 6.1 g vom Smp. 142° mehrfach aus Alkohol umkristallisiert werden. Ausbeute: 8,1 g reines N,N,N',N'-Tetramethyl-2,2'-dichlorbenzidin, farblose Nadeln vom Smp. 151°.

43,93 mg, 29,88 mg Subst.: 99,66 mg, 67,90 mg CO_2; 22;42 mg; 15,44 mg H_2O.

5,875 mg Subst.: 0,4645 ccm trockener N (755 mm, 21°).

0,0486 g Subst.: 3,16 ccm n/10 $AgNO_3$ (ter Meulen)

[6]) Der Druck steigt dabei rasch auf 30—40 mm und fällt wieder auf 2 mm, wenn alles Jodmethyl abdestilliert ist.

$C_{16}H_{18}N_2Cl_2$ (309,07).

Ber. C 62,12 H 5,87 Cl 22,94 N 9,07
Gef. C 61,87 H 5,71 Cl 23,05 N 9,12
C 61,97 H 5,78.

3,3'-Dichlorbenzidin (VIII).

Für die Darstellung des 3,3'-Dichlorbenzidins stand technisches Chlorhydrat, das durch Kristallisation aus verdünntem Alkohol (1 : 1) unter Zusatz von Tierkohle gereinigt wurde, zur Verfügung. Die aus der wässrigen Lösung des Salzes mit verdünnter Natronlauge in Freiheit gesetzte Base wurde abfiltriert und mehrfach aus Benzol unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert. Smp. 131°.

Einwirkung von ätherischer unterchloriger Säure auf 3,3'-Dichlorbenzidin.

Zu einer Lösung von 0,78 g unterchloriger Säure in 45 ccm Aether werden bei ca. —15° 1,27 g 3,3'-Dichlorbenzidin, gelöst in 45 ccm absolutem Aether, tropfenweise unter Rühren zugegeben. Der ausgefallene blutrote Niederschlag wird schnell abfiltriert und sofort in einem Exsikkator mit Chlorcalcium gebracht, um ihn vollständig vom Lösungsmittel zu befreien. Dies erweist sich als notwendig, da die Substanz in Lösung ziemlich zersetzlich, in trockenem Zustand dagegen verhältnismäßig beständig ist. Die Farbe wird allmählich braunrot. Ausbeute 0,93 g (58% d. Th.).

0,1615 g Subst.: 0,2679 g CO_2, 0,0249 g H_2O.

0,0550 g, 0,0530 g Subst.: 6,85 ccm, 6,60 ccm n/10 $AgNO_3$ (ter Meulen)

$C_{12}H_6N_2Cl_4$ (319,89) Ber. C 45,02 H 1,79 Cl 44,34.
Gef. C 45,24 H 1,73 Cl 44,16, 44,15.

Beim Erhitzen tritt bei ca. 150° plötzliche Zersetzung ein. Löst man das Chlorimin in Chloroform, so scheidet sich ein blauer Niederschlag ab; das Filtrat ist blutrot, doch zersetzt es sich sehr rasch. Beim Eindünsten der Lösung wird ein dunkel- und ein hellbrauner amorpher Rückstand erhalten.

Löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit tiefer gelbstichig roter Farbe. Auch mit 5 Mol. unterchloriger Säure wird dasselbe Resultat (58% Ausbeute) erhalten, das Chlorimin beginnt sich schon abzuscheiden, ehe die Hälfte der Substanz zugegeben ist.

2,2'-Dimethylbenzidin (m-Tolidin) (IX).

Die Darstellung von m-Tolidin erfolgte aus technischem Chlorhydrat, das zur Reinigung aus schwach salzsaurer Lösung unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert wurde. Die Base wurde aus der alkalischen Lösung ausgeäthert, die mit Kaliumcarbonat getrocknete ätherische Lösung hinterläßt beim Eindampfen ein Oel, das rasch erstarrt. Smp. 88—89°. Mehrfaches Umkristallisieren aus Benzol bewirkte keine Aenderung des Schmelzpunktes. Die in der Literatur angegebenen höheren Schmelzpunkte[7]) sind zu streichen.

Einwirkung von ätherischer unterchloriger Säure auf m-Tolidin.

Zu einer Lösung von 2,62 g unterchloriger Säure (5 Mol.) in 92 ccm Aether, wurden bei —30° 2,12 g m-Tolidin, gelöst in 35 ccm absolutem Aether, tropfenweise unter Rühren zugegeben. Die so erhaltene goldgelbe Lösung wird mit Chlorcalcium getrocknet, durch ein Faltenfilter filtriert und im Vakuum (12 mm) bei —30° eingedampft (Vorlage —70°). Es bleibt ein gelbrotes Oel zurück, das sich sehr leicht zersetzt. Als bei einem Versuch der Destillierkolben mit der Substanz ungefähr eine Minute aus dem Kältebad entfernt wurde, trat spontan Zersetzung unter Feuererscheinung ein. Man löst das Oel bei —30° in 30 ccm absolutem Aether, trocknet die aetherische Lösung mit Chlorcalcium, filtriert rasch durch ein Faltenfilter und fällt bei —30° mit Pentan. Nach dem Abkühlen auf —70° wird die ausgefällte Substanz bei dieser Temperatur abfiltriert, mit Pentan gewaschen und bei —30 bis 40° im Vakuum unter Vorschaltung einer auf —70° gekühlten Falle getrocknet.

Die auf diese Weise erhaltene bräunlichgelbe, feste Substanz verpufft beim Erwärmen auf Zimmertemperatur, besitzt aber bei weitem nicht die Aktivität des ursprünglichen gelbroten Oeles. Es muß demnach bereits während der Aufarbeitung Zersetzung eingetreten sein, was auch die Bestimmung des Gehalts an aktivem Chlor zeigt, die wie beim N,N,N',N'-2,2'-Hexachlorbenzidin, durchgeführt wurde. Die theoretischen Werte sind auf N,N,N',N'-Tetrachlor-m-tolidin berechnet, akt. Cl 40,51%.

Neutrale Titration:

0,1585 g Subst.: 7,00 ccm n/10 $Na_2S_2O_3$, theor. 18,11 ccm.

---

[7]) K. Buchka und F. Schachtebeck, B. 22, 839 [1889], Smp. 108—109°, P. Jacobson und O. Fabian, B. 28, 2554, [1895], Smp. 106—107°. Vgl. dazu auch G. Schultz und G. Rhode, C. 1902 II, 1447.

Saure Titration:

0,1265 g Subst.: 11,60 ccm n/10 $Na_2S_2O_3$, theor. 28,90 ccm.

0,1202 g Subst.: 11,05 ccm n/10 $Na_2S_2O_3$, theor. 27,46 ccm.

Aus den Bestimmungen ergibt sich ein Gehalt von 39 bzw. 40% N,N,N',N'-Tetrachlor-m-tolidin.

Als bei einem Versuch der Destillierkolben mit der Substanz ungefähr 1 Minute aus dem Kältebad entfernt wurde, trat spontane Zersetzung unter Feuererscheinung ein.

Einwirkung von ätherischer Salzsäure auf N,N,N',N'-Tetrachlor-m-tolidin. (XIX).

Man stellt wie im vorhergehenden Versuch eine ätherische Lösung von N,N,N',N'-Tetrachlor-m-tolidin her, indem man in eine Lösung von 2,62 g unterchloriger Säure (5 Mol.) in 68 ccm Aether bei —30° 2,12 g m-Tolidin, gelöst in 70 ccm absolutem Aether, eintropfen läßt. Die goldgelbe Lösung wird mit Chlorcalcium getrocknet und in die filtrierte Lösung bei —30° 3 Stunden lang trockener Chlorwasserstoff eingeleitet. Man läßt noch einige Stunden bei —30° stehen, erwärmt langsam auf, Zimmertemperatur, filtriert den abgeschiedenen Niederschlag ab, wäscht mit wenig Aether und läßt an der Luft bis zur Gewichtskonstanz liegen. 3,25 g Rohprodukt, die mit Sodalösung einige Stunden auf dem siedendem Wasserbad digeriert, dann abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet werden; 2,4 g vom Smp. 155—160°. Daraus läßt sich durch Umkristallisieren aus Alkohol 1,0 g Substanz vom Smp. 165—167° isolieren.

Nach nochmaligem Umkristallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle schmilzt diese Substanz bei 173° (0,4 g) und ist mit 3,3',5,5'-Tetrachlor-m-tolidin identisch (Mischprobe).

3,3',5,5'-Tetrachlor-m-tolidin (XX).

N,N'-Diacetyl-m-tolidin: Man erhitzt 7,5 g m-Tolidin nach O. Fabian und P. Jacobson[8]) 3 Stunden lang mit 150 ccm Eisessig und fällt dann das Acetylderivat mit Wasser aus. Ausbeute 8,7 g (83% d. Th.) vom Smp. 281°. Durch Umkristallisieren aus Alkohol erhält man eine feinkristalline Substanz vom Smp. 281°.

[8]) B. 28, 2554 [1895].

N,N'-Diacetyl-m-tolidin ist leicht löslich in Benzol, heißem Alkohol und Eisessig, unlöslich in Chloroform und Ligroin.

N,N'-Diacetyl-3.3',5,5'-tetrachlor-m-tolidin: In eine Lösung von 3 g N,N'-Diacetyl-m-tolidin in 100 ccm Eisessig leitet man unter Erwärmen auf dem Wasserbad $3^1/_2$ Stunden Chlor ein und filtriert dann den ausgefallenen Niederschlag (1,5 g vom Smp. 316°) ab. Aus der Mutterlauge lassen sich durch Ausfällen mit Wasser noch 2,1 g vom Smp. 284° isolieren, so daß damit die Gesamtausbeute 3,6 g (82% d. Th.) beträgt. Der Schmelzpunkt des mit Wasser ausgefällten Produktes steigt nach Auskochen mit Aceton auf 308—309°. Nach dem Umkristallisieren aus Dioxan ist die Substanz rein und schmilzt bei 316—317°.

0,0598 g Subst.: 5,52 ccm n/10 $AgNO_3$ (ter Meulen)

$C_{18}H_{16}N_2Cl_4O_2$ (433,97) Ber. Cl 32,68 Gef. Cl 32,73.

N,N'-Diacetyl-3.3',5.5'-tetrachlor-m-tolidin ist mäßig löslich in heißem Eisessig und Dioxan, in allen anderen Lösungsmitteln fast unlöslich.

Tetrachlor-m-tolidin: 2 g N,N'-Diacetyl-3,3', 5,5'-tetrachlor-m-tolidin werden mit 20 g konzentrierter Schwefelsäure $^1/_2$ Stunde auf 110° erhitzt, das Reaktionsprodukt wird nach dem Abkühlen mit Wasser ausgefällt. Ausbeute 2 g Rohprodukt, das noch Schwefelsäure enthält und durch mehrfaches Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt wird. Farblose Nadeln vom Smp. 173—174°.

34,79 mg Subst.: 61,33 mg CO_2, 10,74 mg H_2O

0,0549 g Subst.: 6,28 ccm n/10 $AgNO_3$ (ter Meulen)

$C_{14}H_{12}N_2Cl_4$ (349,94) Ber. C 48,01 H 3,46 Cl 40,53
Gef. C 48,08 H 3,45 Cl 40,56

3,5,3',5'-Tetrabrom-m-tolidin (XX).

Das Verfahren von W. Schlenk[9]) wurde in der Weise abgeändert, daß an Stelle von konzentrierter Salzsäure Eisessig als Lösungsmittel zur Verwendung kam.

Zu einer Lösung von 3 g m-Tolidin in 40 ccm Eisessig läßt man 9,5 g Brom, gelöst in 10 ccm Eisessig, bei Zimmertemperatur langsam zutropfen. Es bildet sich ein weißer Niederschlag, der bald graugelb wird. Nachdem alles Brom zugegeben ist, läßt man noch 3 Stunden stehen, verdünnt mit Wasser und filtriert. Ausbeute 7,4 g Rohprodukt vom Smp. 225°. (99% d. Th.). Kristallisation aus Benzol unter Zusatz von

[9]) Ann. 363, 338 [1908].

Tierkohle liefert stark rötlich gefärbte Kristalle vom Smp. 230°, aus Chloroform dagegen erhält man fast farblose Kristalle, die nur einen leichten Stich ins Rötliche besitzen und ebenfalls bei 230° schmelzen.

0,0535 g Subst.: 4,06 ccm n/10 $AgNO_3$ (ter Meulen).

$C_{14}H_{12}N_2Br_4$ (527,78) Ber. Br 60,57 Gef. Br 60,65.

Chlorierung von m-Tolidin.

Man leitet in eine Lösung von 5 g m-Tolidin in 300 ccm Eisessig unter Eiskühlung Chlor bis zur Sättigung ein. Die Farbe der Lösung ist anfangs weinrot, dann rotbraun, schließlich fällt ein gelblichweißer Niederschlag aus. Ausbeute 5,5 g vom Smp. 185—190°, die mit Dioxan ausgekocht werden. Der in Dioxan unlösliche Teil (1,6 g) wird in verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung einige Zeit mit Tierkohle gekocht, filtriert dann alkalisch gemacht. Dabei scheidet sich ein weißer Niederschlag ab, der ausgeäthert wird. Nach Eindampfen der vorher mit Kaliumcarbonat getrockneten ätherischen Lösung bleibt als Rückstand eine Substanz vom Smp. 84°, die nach dem Umkristallisieren aus Benzol bei 88° schmilzt und mit m-Tolidin identisch ist (Mischprobe). Das in Dioxan lösliche Produkt wird nach dem Einengen der Lösung mit Wasser gefällt und sodann ausgeäthert. Die ätherische Lösung wird mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft; man erhält so 0,7 g vom Smp. 204°, die aus Tetrachlorkohlenstoff umkristallisiert werden und dann kleine, farblose Prismen vom Smp. 204° bilden. Aus der Eisessig-Mutterlauge werden durch Ausfällen mit Wasser noch 8,5 g Substanz vom Smp. 132—142° erhalten. Durch Umkristallisieren aus Alkohol lassen sich daraus 2,3 g vom Smp. 166°, und hieraus durch mehrfaches Umkristallisieren mit Tetrachlorkohlenstoff 0,2 g vom Smp. 204°, gewinnen. Die alkoholische Mutterlauge wird stark eingeengt, mit Wasser versetzt und dann ausgeäthert. Nach Abdampfen des Aethers hinterbleibt eine zähe, braune Schmiere, aus der keine kristallisierte Substanz mehr gewonnen werden konnte.

4,209 mg, 4,691 mg Subst.: 4,462 mg, 4,901 mg CO_2; 0;650 mg; 0,737 mg H_2O. — 0,0503 g, 0,0501 g, 0,0457 g Subst.:
9,02 ccm, 8,92 ccm, 8,20 ccm n/10 $AgNO_3$ (ter Meulen)

$C_{14}H_8O_2Cl_{10}$ (562,63)

Ber. C 29,86, H 1,43, Cl 63;02;
Gef. C 28,91, 28,49 H 1,73, 1,76 Cl 63;13; 63;62

N,N,N',N'-Tetramethyl-m-tolidin (XIV).

Man erhitzt 20 g m-Tolidin mit einer Lösung von 64 g kristallisierter Soda in 680 ccm Wasser und 95 g Jodmethyl (7 Mol.) 8 Stunden lang auf dem Wasserbad und filtriert nach dem Erkalten; man erhält auf diese Weise 54 g Substanz vom Smp. 230°, die nach zweimaligem Umkristallisieren aus Wasser fast farblose Blättchen vom Smp. 240—241° bilden.

0,1371 g Subst.: 6,40 ccm trockener N (726 mm, 19,5°)
0,1531 g Subst.: 0,2431 g CO_2, 0,0779 g H_2O

$C_{20}H_{30}N_2J_2$ (552,09) Ber. C 43,47 H 5,48 N 5,08
Gef. C 43,31 H 5,69 N 5,16

Es wird ausschließlich das diquaternäre Salz erhalten.

Umwandlung des quaternären Salzes in das tertiäre Amin:

23,8 g des Salzes werden in einem Rundkolben mit Säbelansatz bei 2 mm allmählich bis auf 270° erhitzt, wobei sich zunächst Jodmethyl verflüchtigt [10]) und anschließend das tertiäre Amin überdestilliert. Ausbeute 10,7 g vom Smp. 86—87° (93% d. Th.). Umkristallisieren aus Alkohol liefert farblose Nädelchen vom Smp. 92°.

7,981 mg Subst.: 0,723 ccm trockener N (752 mm, 19°).
4,660 mg Subst.: 13,730 mg CO_2, 3,886 mg H_2O

$C_{18}H_{24}N_2$ (268,20) Ber. C 80,54 H 9,02 N 10,44
Gef. C 80,35 H 9,33 N 10,48

Versuche zur Methylierung von m-Tolidin mit Dimethylsulfat.

Zu 15 g Dimethylsulfat, die im Oelbad auf einer Temperatur von 150° gehalten werden, gibt man in kleinen Portionen 5 g m-Tolidin. Anschließend wird noch eine Stunde und nach Zugabe von 100 ccm Alkohol noch eine weitere halbe Stunde erhitzt. Nach dem Erkalten wird eine weiße Substanz abfiltriert, die in heißem Wasser und in verdünnter Natronlauge löslich, in allen organischen Lösungsmitteln jedoch unlöslich ist. Es liegt sehr wahrscheinlich eine N,N,N',N'-Tetramethyl-m-tolidin-disulfosäure vor.

0,1317 g, 0,1529 g Subst.: 0,2452 g, 0,2808 g CO_2;
0,0809 g, 0,0887 g H_2O. — 0,1879 g Subst.: 0,2114 g $BaSO_4$

[10]) wie Anm. 6.

$C_{18}H_{24}O_6N_2S_2$ (428,32) Ber. C 50,43 H 5,65 S 14,97
Gef. C 50,79 H 6,87 S 15,45
C 50,10 H 6,49

Aus dem alkoholischen Filtrat läßt sich durch Ausfällen mit Natronlauge noch eine gelbweiße, amorphe Substanz gewinnen. Auch sie ist in allen Lösungsmitteln unlöslich, enthält aber keinen Schwefel. Außerdem besitzt sie keinen Schmelzpunkt. Ein weiterer Versuch, bei dem das m-Tolidin in Benzollösung zum Dimethylsulfat gegeben wurde, erzielte ebenfalls nicht den gewünschten Erfolg.

3,3'-Dimethylbenzidin (o-Tolidin) (X).

o-Tolidin lag als technisches Produkt vom Smp. 126—127° vor. Es wurde mehrfach aus Benzol unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert und schmolz danach bei 126—127°.

Einwirkung von ätherischer unterchloriger Säure auf o-Tolidin.

Man läßt zu einer Lösung von 0.78 g unterchloriger Säure (3 Mol.) in 35 ccm Aether bei ca. —15° 1.06 g o-Tolidin, gelöst in 50 ccm absolutem Aether, langsam unter Rühren zutropfen. Es scheidet sich sofort ein blutroter Niederschlag ab, der abfiltriert und getrocknet wird[10a] Ausbeute 1,23 g (88% d. Th.). Die rote Farbe bleibt erhalten.

0,1711 g Subst.: 0,3772 g CO_2, 0,0710 g H_2O
0,0530 g Subst.: 3,78 ccm n/10 $AgNO_3$ (ter Meulen)
$C_{14}H_{12}Cl_2N_2$ (279,02) Ber. C 60,21 H 4,34 Ol 25,42
Gef. C 60,14 H 4,64 Cl 25,29

Löslich in konz. Schwefelsäure mit tiefer gelbstichig roter Farbe. Eine Lösung bzw. Aufschlämmung der Substanz in Chloroform scheidet beim Schütteln mit angesäuerter wässriger Kaliumjodidlösung sofort Jod ab.

Auch mit 5 Mol. unterchloriger Säure wird dasselbe Resultat erhalten, dsa Chlorimin fällt sofort beim Zutropfen des Tolidins aus.

N,N,N',N'-Tetramethyl-o-tolidin (XIII).

5 g o-Tolidin werden nach J. v. Braun und M. Mintz[11]) mit einer Lösung von 11,8 g kristallisierter Soda in 125 ccm Wasser und

[10a]) Die Verbindung wurde bereits von W. Schlenk, Ann. 363, 320 [1908] in wässrigem Medium dargestellt.
[11]) B. 50, 1652 [1917].

17,5 g Jodmethyl (5 Mol.) mehrere Stunden erhitzt. Ausbeute 4,5 g vom Smp. 80°. Im Gegensatz zum m-Tolidin und 2,2'-Dichlorbenzidin, bei denen nach diesem Verfahren die Methylierung zum diquaternären bzw. monoquaternären Salz führt, wird beim o-Tolidin ausschließlich das tertiäre Amin erhalten.

2,2'-Dimethoxybenzidin (m-Dianisidin) (XI).

m-Nitroanisol.

Das aus m-Nitroanilin durch Diazotieren und Verkochen der Diazoniumlösung [12]) gewonnene m-Nitrophenol wurde in Gestalt des Natriumsalzes mit Dimethylsulfat methyliert [13]). m-Nitroanisol konnte so mit einer Ausbeute von 53% d. Th. erhalten werden.

3,3'-Dimethoxyhydrazobenzol.

25 g m-Nitroanisol werden in einem Gemisch von 50 g Methanol und 75 ccm 25%iger Natronlauge gelöst, das Ganze wird auf dem Wasserbad erwärmt und unter kräftigem Rühren langsam mit 80 g Zinkstaub versetzt. Nach weiterem sechsstündigem Erhitzen läßt man abkühlen und ätherт aus. Die mit Kaliumcarbonat getrocknete ätherische Lösung wird eingedampft, die letzten Reste Lösungsmittel werden im schwachen Vakuum entfernt. Als Rückstand bleibt ein gelbrotes Oel, das nach einiger Zeit erstarrt. Ausbeute 11,4 g vom Smp. 74—76° (57% d. Th.). Nach mehrfachem Umlösen aus Tetrachlorkohlenstoff bildet die Substanz dunkelgelbe skelettförmige Kristalle vom Smp. 76°.

2,762 mg Subst.: 0,283 ccm trockener N (753 mm, 24,5°)

$C_{14}H_{16}N_2O_2$ (244,14) Ber. N 11,48 Gef. N 11,65.

m-Dianisidin.

Zur Darstellung des 2,2'-Dimethylbenzidins wird das 3,3'-Dimethoxyhydrazobenzol nicht mehr isoliert, sondern sofort weiterverarbeitet. Zu diesem Zweck reduziert man 100 g m-Nitroanisol mit Zinkstaub nach obiger Vorschrift. Die ätherische Lösung wird ohne vorheriges Trocknen auf dem Wasserbad abgedampft, und der Rückstand mit 500 ccm Alkohol aufgenommen. In diese Lösung läßt man unter Kühlung mit Eis und kräftigem Rühren eine Lösung von 40 g Zinnchlorür in 300 ccm 25%iger

[12]) Organic-Syntheses, Collective Volume 1, New York 1932, S. 396.
[13]) Nach F. Ullmann, Ann. 327, 114 [1903].

Salzsäure eintropfen und verdünnt anschließend mit 200 ccm Wasser. Dann wird vorsichtig unter Eiskühlung mit 40%iger Natronlauge alkalisch gemacht, der abgeschiedene Niederschlag abfiltriert und mit Wasser ausgewaschen. Aus dem Rohprodukt erhält man durch Auskochen mit Methanol folgende Fraktionen:

1. 9,5 g vom Smp. 186° (gelblichweiße Kristalle)
2. 4,7 g vom Smp. 186—187° (rein weiße Kristalle).

Nach Eindampfen der Mutterlauge hinterbleiben noch 8 g braun gefärbte Substanz vom Smp. 182—183°, so daß damit die Gesamtausbeute 22,2 g (28% d. Th.) beträgt. Zur weiteren Reinigung wird aus Acetonitril umkristallisiert, das so gewonnene m-Dianisidin schmilzt bei 186—187°.

41,09 mg, 37,64 mg Subst.: 103,08 mg, 94,95 mg CO_2; 24;06 mg; 22,24 mg H_2O.

$C_{14}H_{16}N_2O_2$ (244,22) Ber. C 68,82, H 6,60,
Gef. C 68,42, 68,44 H 6,55, 6;61

m-Dianisidin kristallisiert aus Methanol in farblosen Blättchen, die in fast allen Lösungsmitteln schwerlöslich, mäßig löslich in heißem Methanol und verhältnismäßig gut löslich in heißem Dioxan und Acetonitril sind.

Einwirkung von ätherischer unterchloriger Säure auf m-Dianisidin.

1,22 g feingepulvertes m-Dianisidin[15]) werden in kleinen Teilen zu einer Lösung von 2,62 g unterchloriger Säure (10 Mol.!) in 65 ccm Aether bei —30° gegeben. Es bildet sich eine orangerot gefärbte Lösung, nur eine geringe Menge einer braunroten Substanz (0,05 g) bleibt ungelöst zurück. Man trocknet die orangerote Lösung mit Chlorcalcium, filtriert und leitet bei —30° 3 Stunden lang getrockneten Chlorwasserstoff ein. Man läßt dann noch einige Stunden bei —30° stehen, erwärmt langsam auf Zimmertemperatur, filtriert den abgeschiedenen Niederschlag ab und wäscht mit wenig Aether nach. 0,4 g Rohprodukt, die mit Sodalösung mehrere Stunden lang auf dem siedenden Wasserbad digeriert (Geruch nach NH_3!), dann abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet werden: 0,25 g, die ab 135° sintern und bei 148° geschmolzen sind. Durch Umkristallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle erhält man daraus 0,07 g bräunliche Kristalle vom Smp. 150—175°. Nach weiterem zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol liegt der Smp. bei 190—192°. Zu weiterer Reinigung reichte die Substanzmenge nicht aus.

[15]) Aether konnte als Lösungsmittel nicht verwandt werden, da m-Dianisidin hierin fast unlöslich ist.

3,3'-Dimethoxybenzidin (o-Dianisidin) (XII).

o-Dianisidin lag als technisches Produkt vom Smp. 134° vor. Es wurde mehrfach aus Benzol unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert und schmolz dann bei 134,5°.

Einwirkung von ätherischer unterchloriger Säure auf o-Dianisidin.

Zu einer Lösung von 0.78 g unterchloriger Säure (3 Mol.) in 45 ccm Aether läßt man bei —15° 1,22 g o-Dianisidin, gelöst in 150 ccm absolutem Aether, langsam zulaufen. (Die große Aethermenge ist wegen der Schwerlöslichkeit des o-Dianisidin erforderlich). Die zutropfende Lösung wird schon im Trichterrohr zum blaugrünen merichinoiden Salz oxydiert. Aus der Lösung gelangt ein tiefschwarzroter Niederschlag zur Abscheidung, der abfiltriert und getrocknet wird. Aus dem Filtrat scheidet sich beim Stehen noch einmal eine geringe Menge Substanz ab; damit steigt die Ausbeute auf 1,2 g (77% d. Th.). Das Chlorimin löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit tiefblutroter Farbe.

0,0417 g Subst.: 2,71 ccm n/10 $AgNO_3$ (ter Meulen)

$C_{14}H_{12}N_2Cl_2O_2$ (311,02) Ber. Cl 22,80 Gef. Cl 22,86

Einwirkung von Diphenochinon auf substituierte Benzidine.

p,p'-Dioxydiphenyl wurde nach R. Hirsch[16]) dargestellt. Es läßt sich sehr gut aus Aceton umkristallisieren und bildet große, klare Kristalle vom Smp. 279—280°, die ein Mol Kristallaceton enthalten und leicht verwittern. 0,3832 g Substanz wurden bei 61° und 12 mm eine Stunde getrocknet: Gewichtsverlust 0,0885 g

$C_{12}H_{10}O_2+C_3H_6O$ (244,19) Ber. 23,77% Gef. 23,09% Aceton.

Diphenochinon wurde nach R. Willstätter und L. Kalb[17]) gewonnen.

---

[16]) B. **22**, 335 [1889].

[17]) B. **38**, 1235 [1905].

	Diphenochinon gelöst in
1.) 2'2'-Dichlorbenzidin	
gelöst in Dioxan, konz. Lösung,	Dioxan: keine Färbung
gelöst in Eisessig, konz. Lösung.	Eisessig: oliv und dann dunkelrot
2.) 3,3'-Dichlorbenzidin	
gelöst in Dioxan, konz. Lösung,	Dioxan: Dunkelbraunfärbung
gelöst in Eisessig, konz. Lösung.	Eisessig: tiefgrünblau bis oliv, dann braun, sehr schnelle Zersetzung
3.) m-Tolidin	
gelöst in Dioxan, konz. Lösung,	Dioxan: leichte Farbvertiefung
gelöst in Eisessig, konz. Lösung.	Eisessig: haltbare Fleischrotfärbung
4.) o-Tolidin	
gelöst in Dioxan, konz. Lösung,	Dioxan: Dunkelrotbraunfärbung
gelöst in Eisessig, konz. Lösung.	Eisessig: haltbare Tiefblaugrünfärbg.
5.) m-Dianisidin	
gelöst in Dioxan, konz. Lösung,	Dioxan: leichte Farbvertiefung
gelöst in Eisessig, konz. Lösung	Eisessig: geringe Verfärbung
6.) o-Dianisidin	
gelöst in Dioxan, konz. Lösung,	Dioxan: Dunkelbraunrotfärbung
gelöst in Eisessig, konz. Lösung.	Eisessig: Tiefe Grünfärbung, wird rasch mißfarben.

Oxydation von N,N,N',N'-Tetramethyl-m-tolidin mit Chromsäure in 10 %iger Schwefelsäure.

Zu einer Lösung von N,N,N',N'-Tetramethyl-m-tolidin in 10%iger Schwefelsäure wurde eine einem bestimmten Sauerstoffgehalt entsprechende Chromsäurelösung hinzugegeben. Es bildete sich dabei eine charakteristische Rotfärbung aus, deren Intensität mit der Zeit zunahm, ein Maximum erreichte, dann wieder absank und zum Schluß in ein grünstichiges Gelb überging. Die jeweilige Stärke der Farbtönung wurde in gewissen Zeitabständen mit dem Stufenphotometer nach Pulfrich im Grün (Filter S 57) und im Gelb (Filter S 53) bestimmt und daraus das Maximum der Extinktion interpoliert. Die $k \cdot c$-Werte der maximalen Absorption wurden graphisch gegen das Verhältnis Atome O (des Oxydationsmittels): Moleküle Tetramethyltolidin aufgetragen.

Stammlösungen:

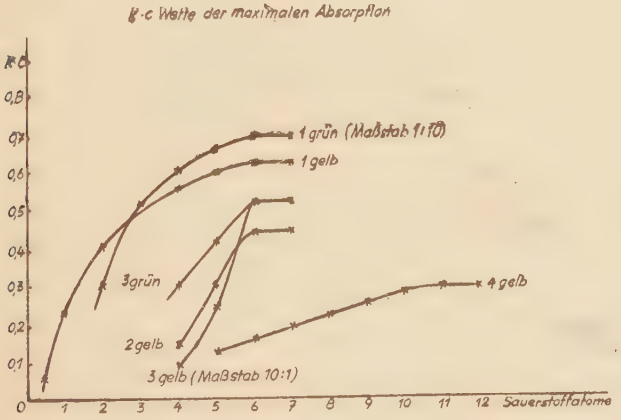
I. 0,5 g N,N,N',N'-Tetramethyl-m-tolidin in 100 ccm 10%iger Schwefelsäure.

II. 2 g Chromsäure in 100 ccm 10%iger Schwefelsäure.

Versuch 1: Je 10 ccm der Lösung I werden mit bestimmten Mengen der Lösung II, die einen Oxydationswert von $^1/_2$, 1, 2, 3, 4, 5; 6 und 7 Sauerstoffatomen entsprechen, versetzt und mit 10%iger Schwefelsäure auf 100 ccm aufgefüllt.

Die Versuche 2 und 3 wurden analog ausgeführt, es kamen jedoch nur 5 ccm bzw. 1 ccm der Lösung I und die entsprechenden Mengen der Lösung II zur Verwendung. In jedem Fall wurde wieder auf 100 ccm aufgefüllt, so daß sich die Konzentrationen bei den Versuchen 1, 2 und 3 wie 10 : 5 : 1 verhielten.

Die Ergebnisse sind in der Figur dargestellt, es werden unabhängig von der Konzentration 6 Atome O zur Bildung des roten Oxydationsproduktes verbraucht. Dies geht auch daraus hervor, daß Lösungen, die mit einer Chromsäuremenge, die weniger als 6 Atomen O pro Molekül Tetramethyltolidin entsprach, oxydiert wurden, nach dem Verschwinden der Rotfärbung sich auf Zusatz von Chromsäure erneut rot färbten.



Alle Versuche, das rote Oxydationsprodukt zu isolieren, schlugen fehl. Oxydiert man das Tetramethyl-m-tolidin in 10–30%iger Schwefelsäure mit einer Lösung von Chromsäure in Schwefelsäure und kühlt auf Temperaturen von — 10 bis — 30 ° ab, so tritt aus der tiefroten Lösung keine

Ausscheidung ein, genau so verlaufen die Oxydationsversuche in 20—40%-iger Ueberchlorsäure. Zusatz von wäßriger bzw. alkoholischer Pikrinsäurelösung zu der Lösung des Oxydationsproduktes in Schwefelsäure ergab keinen Niederschlag, sondern nur rasche Zersetzung.

Neutralisiert man eine Lösung des roten Oxydationsproduktes in 10%-iger Schwefelsäure, so schlägt die Farbe in Gelb um, die rote Farbe kehrt beim Ansäuern nicht mehr zurück. Fügt man zu der roten Lösung so viel schweflige Säure, daß gerade Entfärbung eintritt, so gibt die entfärbte Lösung bei Zusatz von Chromsäure keine Rotfärbung mehr.

Oxydation von N,N,N',N'-Tetramethyl-o-tolidin mit Chromsäure in 10%iger Schwefelsäure.

Die Versuche wurden wie die vorhergehenden ausgeführt, doch war die Farbtönung bei der verdünnten Lösung zu schwach, um meßbar ausgewertet werden zu können. Bei der zehnfachen Konzentration wurde auf diese Weise ein Verbrauch von ca. 11 Atomen O pro Molekül (Nr. 4 in der Figur) ermittelt.

Lebenslauf.

Am 8. Oktober 1912 wurde ich, Eberhard Geßner, in Wanne-Eickel (Westfalen) als Sohn des Polizeioberinspektors Otto Geßner und seiner Ehefrau Helene, geb. Bruns, geboren. Von 1919 bis 1923 besuchte ich dort die Volksschule und setzte meine Ausbildung am dortigen Reformrealgymnasium fort. 1927 bis 1932 war ich auf dem Reformrealgymnasium in Helmstedt (Braunschweig) und legte dortselbst die Reifeprüfung ab. Vom Sommersemester 1932 ab studierte ich an der Universität Tübingen Chemie und legte hier im Wintersemester 1936 mein erstes und im Wintersemester 1937 mein zweites Verbandsexamen ab, um dann bis Anfang Februar 1939 die vorliegende Dissertation auszuarbeiten.